

1752



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

: Confirmation No. 9635

Satoshi MAEMORI et al.

: Docket No. 2001-1300A

Serial No. 09/955,111

: Group Art Unit 1752

Filed September 19, 2001

POSITIVE-WORKING PHOTORESIST
COMPOSITION AND PHOTSENSITIVE
MATERIAL USING SAME

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975.

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents,
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2000-284132, filed September 19, 2000, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

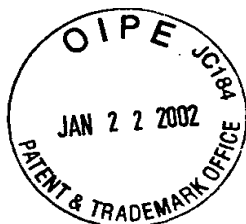
Satoshi MAEMORI et al.

By Matthew Jacob
Matthew Jacob
Registration No. 25,154
Attorney for Applicants

MJ/pjm
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
January 22, 2002

RECEIVED
JAN 24 2002
TC 1700

09/955,111
Group 1752
Confirm.# 9635 ..



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-284132

出 願 人

Applicant(s):

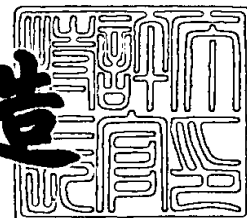
東京応化工業株式会社

RECEIVED
JAN 24 2002
TC 1700

2001年12月14日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3108722

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTOK00-011

【提出日】 平成12年 9月19日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 前盛 諭

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 佐藤 和史

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 新田 和行

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代表者】 横田 晃

【代理人】

【識別番号】 100071825

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿形 明

【選任した代理人】

【識別番号】 100095153

【弁理士】

【氏名又は名称】 水口 崇敏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033547

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄膜形成用ポジ型レジスト組成物及びそれを用いた感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 放射線の照射により酸を発生する化合物及び (B) 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂を含有してなる化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、界面活性剤の含有量が 5 0 p p m 以下に調整されていることを特徴とする薄膜形成用ポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】 (B) 成分が、水酸基の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位を含むヒドロキシスチレン共重合体である請求項 1 記載の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物。

【請求項 3】 (B) 成分がヒドロキシスチレン単位とスチレン単位とカルボキシル基の水素原子が酸解離性基で置換されたアクリル酸若しくはメタクリル酸エステル単位とから構成された共重合体である請求項 1 記載の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】 酸解離性基が第三級アルキルオキシカルボニル基、第三級アルキルオキシカルボニルアルキル基、第三級アルキル基、環状エーテル基、アルコキシアルキル基、1 - アルキルモノシクロアルキル基及び 2 - アルキルポリシクロアルキル基の中から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1、2 又は 3 記載の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】 酸解離性基が *tert* - ブチルオキシカルボニル基、*tert* - ブチルオキシカルボニルメチル基、*tert* - ブチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1 - エトキシ - 1 - エチル基、1 - メトキシ - 1 - プロピル基、1 - メチル (又はエチル) シクロヘキシル基及び 2 - メチル (又はエチル) アダマンチル基の中から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 4 記載の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】 (B) 成分が、水酸基の水素原子が *tert* - ブチルオキシカルボニル基、*tert* - ブチルオキシカルボニルメチル基、*tert* - ブチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1 - エトキシ - 1 - エチル基及び 1 - メトキシ - 1 - プロピル基の中から選ばれた少なくとも 1 種で置

換されたヒドロキシスチレン単位10～60モル%を含む請求項2記載の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物。

【請求項7】 (B)成分が、(b₁) tert-ブチルオキシカルボニルオキシスチレン単位10～60モル%を含む、質量平均分子量2000～30000、分散度1.0～6.0のヒドロキシスチレン共重合体と、(b₂) アルコキシアルキルオキシスチレン単位10～60モル%を含む、質量平均分子量2000～30000、分散度1.0～6.0のヒドロキシスチレン共重合体との質量比10:90ないし90:10の混合物である請求項2記載の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物。

【請求項8】 (B)成分が、(b₃) テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位10～60モル%を含む、質量平均分子量2000～30000、分散度1.0～6.0のヒドロキシスチレン共重合体と、(b₂) アルコキシアルキルオキシスチレン単位10～60モル%を含む、質量平均分子量2000～30000、分散度1.0～6.0のヒドロキシスチレン共重合体との質量比10:90ないし90:10の混合物である請求項2記載の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物。

【請求項9】 (B)成分が、(b₄) tert-ブトキシスチレン単位10～60モル%を含む、質量平均分子量2000～30000、分散度1.0～6.0のヒドロキシスチレン共重合体と(b₂) アルコキシアルキルオキシスチレン単位10～60モル%を含む、質量平均分子量2000～30000、分散度1.0～6.0のヒドロキシスチレン共重合体との質量比10:90ないし90:10の混合物である請求項2記載の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物。

【請求項10】 (A)成分の放射線がKrFエキシマレーザーである請求項1、2又は3記載の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物。

【請求項11】 (B)成分が多環式炭化水素基を主鎖又は側鎖に有する非芳香族性樹脂である請求項1記載の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物。

【請求項12】 (A)成分の放射線がArFエキシマレーザーである請求項1又は11記載の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物。

【請求項13】 (A)成分及び(B)成分に加えて、さらに(C)第三級

脂肪族アミンを（B）成分 1 0 0 質量部当り、0. 0 1 ~ 1. 0 質量部配合してなる請求項 1 ないし 1 2 のいずれかに記載の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物。

【請求項 1 4】 （A）成分及び（B）成分に加えて、さらに（D）有機カルボン酸を（B）成分 1 0 0 質量部当り 0. 0 1 ~ 1. 0 質量部配合してなる請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物。

【請求項 1 5】 基板上に請求項 1 ないし 1 4 のいずれかに記載の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物からなる膜厚 1 0 0 ~ 6 5 0 n m の薄膜を設けたことを特徴とする感光材料。

【請求項 1 6】 基板とレジスト薄膜との間に、膜厚 1 0 ~ 1 6 0 n m の有機又は無機の反射防止膜を設けてなる請求項 1 5 記載の感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、これを用いてレジストパターンを形成させたときに、ディフェクトの発生率が著しく低減される化学増幅型ポジ型レジスト組成物及びそれを用いた感光材料に関するものである。

【0 0 0 2】

近年、半導体素子の集積度はますます高まり、既にデザインルール 0. 2 0 μ m 付近の L S I の量産は開始され、デザインルール 0. 1 5 μ m 付近の L S I の量産計画も急ピッチで進められている。

これに伴い、K r F エキシマレーザー用レジストとして、0. 1 2 ~ 0. 1 8 μ m 程度のラインアンドスペースパターン、ホールパターン、孤立パターンなどの各種レジストパターンのためのレジストに対する要求が高まってきている。

【0 0 0 3】

ところで、これまでナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとノボラックを主要成分とする非化学増幅型レジストについては、ストリエーションのような塗布むらの発生を防ぎ、レジストの塗布性能を向上させるために、界面活性剤を添加することが知られているが（特開平 7 - 2 3 0 1 6 5 号公報）、このような界面活性剤の添加は、通常、化学増幅型レジストの場合も同様に行われている。

【0004】

また、現在、歩留りを向上させるために6インチウエーハから8インチウエーハへの移行が進行中であり、このような基板の大口径化に伴い、それへの対応がレジスト組成物においても求められているが、基板の大口径化が進むほど塗布むらが発生しやすくなることから、界面活性剤を添加することにより塗布むらを防ぐことが一層重要になってきている（特開2000-122289号公報）。

【0005】

他方、最近に至り、レジストパターンの微細化に伴い、現像後のディフェクトが新たな問題として生じてきた。このディフェクトとは、例えば、KLAテンコール社の表面欠陥観察装置（商品名「KLA」）により、現像後のレジストパターンを真上から観察した際に検知されるスカムやレジストパターンの不良全般をいう。

【0006】

すなわち、配線パターンの微細化に伴い、従来のプロセスではたいして問題とらなかったディフェクトが、今日要望される微細なパターンにおいては厳しくチェックされるようになり、このディフェクト数を低減しない限り、電氣的信頼性の高い半導体素子を高歩留りで製造することができなくなっている。

【0007】

このことに関連し、現像欠陥（ディフェクト）を防ぐことを1つの目的として、化学増幅型のポジ型レジストに界面活性剤を添加することが提案されているが（特開2000-89463号公報、特開2000-89462号公報、特開2000-66397号公報、特開2000-66380号公報）、十分に満足しうるディフェクト抑制効果は得られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、総合的な品質管理上必要なディフェクト低減を実現するのに有効で、しかも感度、解像度が優れ、塗布むらの発生がなく、良好なレジストパターン形状を与える化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ディフェクトの発生が少なく、高品質のレジストパターンを与える化学増幅型レジスト組成物を得るために種々検討を重ねた結果、ディフェクトの発生は、レジスト中の界面活性剤の含有量に関係し、界面活性剤の量を可及的に少なくすることによりディフェクトを著しく低減しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、(A) 放射線の照射により酸を発生する化合物及び (B) 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂及び所望に応じ (C) 第三級脂肪族アミン又は (D) 有機カルボン酸あるいは (C) 及び (D) の両方を含む化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、界面活性剤の含有量が 50 ppm 以下に調整されていることを特徴とする薄膜形成用ポジ型レジスト組成物、及び基板上にこの薄膜形成用ポジ型レジスト組成物からなる膜厚 100 ~ 650 nm の薄膜を設けたことを特徴とする感光材料を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物は、(A) 放射線の照射により酸を発生する化合物と (B) 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂を含むことが必要である。

この (A) 成分の放射線の照射により酸を発生する化合物としては、これまで化学増幅型ポジ型レジスト組成物において酸発生剤として用いられていた公知の化合物の中から任意に選ぶことができ、特に制限はない。このような酸発生剤としては、例えばジアゾメタン類、ニトロベンジル誘導体類、スルホン酸エステル類、オニウム塩類、ベンゾイントシレート類、ハロゲン含有トリアジン化合物類、シアノ基含有オキシムスルホネート化合物類などが挙げられるが、これらの中でジアゾメタン類及び炭素数 1 ~ 15 のハロゲノアルキルスルホン酸をアニオンとするオニウム塩類が好適である。

【0012】

このジアゾメタン類の例としては、ビス（*p*-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1, 1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2, 4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタンなどがあり、炭素数1～15のハロゲノアルキルスルホン酸をアニオンとするオニウム塩類の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4-メトキシフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（*p*-*tert*-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（*p*-*tert*-ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどがある。

【0013】

次に、（B）成分の酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂の例としては、水酸基の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位を含むヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基の水素原子が酸解離性基で置換されたアクリル酸又はメタクリル酸単位とヒドロキシスチレン単位を含む共重合体などのKrF用ポジレジストで用いられている公知の樹脂、酸解離性基を有する多環式炭化水素基を主鎖又は側鎖に有する非芳香族性樹脂のようなArF用ポジレジストに用いられている公知の樹脂などを挙げることができるが、特に低温バーク用のKrFエキシマレーザー用レジストとしては、水酸基の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位とヒドロキシスチレン単位を含む共重合体が好ましい。

なお、前記のヒドロキシスチレン単位は、ヒドロキシ- α -メチルスチレン単位であってもよい。

【0014】

この酸解離性溶解抑制基で水酸基の水素原子が置換されたヒドロキシスチレン単位又は同様に置換されたヒドロキシ- α -メチルスチレン単位により、露光部では放射線の照射により発生した酸の作用により溶解抑制基が脱離し、フェノール性水酸基に変化する。このようにして、露光前はアルカリ不溶性であった樹脂

が露光後はアルカリ可溶性に変化する。

【0015】

ヒドロキシスチレン又はヒドロキシ α -メチルスチレン単位は、アルカリ可溶性を付与するものである。ヒドロキシ基の位置はo-位、m-位、p-位のいずれでもよいが、容易に入手可能で低価格であることからp-位が最も好ましい。

【0016】

前記の酸解離性溶解抑制基としては、これまで化学増幅型のKrF用又はArF用レジスト中の酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する成分において、酸解離性溶解抑制基として提案されているものの中から任意に選ぶことができる。これらの中で第三級アルキルオキシカルボニル基、第三級アルキルオキシカルボニルアルキル基、第三級アルキル基、環状エーテル基、アルコキシアルキル基、1-アルキルモノシクロアルキル基及び2-アルキルポリシクロアルキル基の中から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0017】

第三級アルキルオキシカルボニル基の例としては、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基などを、第三級アルキルオキシカルボニルアルキル基の例としては、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチルオキシカルボニルエチル基、tert-アミルオキシカルボニルメチル基、tert-アミルオキシカルボニルエチル基などを、第三級アルキル基の例としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などを、環状エーテル基の例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などを、アルコキシアルキル基の例としては、1-エトキシ-1-エチル基、1-メトキシ-1-プロピル基などを、1-アルキルモノシクロアルキル基の例としては、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基のような第三級炭素原子に結合する2個のアルキル基が連結して1つの環状基を形成する1-低級アルキルシクロヘキシル基を、2-アルキルポリシクロアルキル基の例としては、2-メチルアダマンチル基、2-エチルアダマンチル基のような第三級炭素原子に結合する2個のアルキル基が連結して多環式炭化水素基を形成する2

- 低級アルキルアダマンチル基などを挙げることができる。

【0018】

特に、質量平均分子量2000～30000で分散度1.0～6.0の範囲のポリヒドロキシスチレンであって、その中に存在する水酸基の10～60%の水素原子がtert-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-エトキシ-1-エチル基及び1-メトキシ-1-プロピル基の中から選ばれる酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン共重合体が好適である。

【0019】

中でも、解像性、レジストパターン形状に優れることから、(B)成分として(b₁)tert-ブチルオキシカルボニルオキシスチレン単位10～60モル%、好ましくは10～50モル%を含む、質量平均分子量2000～30000、好ましくは5000～25000、分散度1.0～6.0、好ましくは1.0～4.0のヒドロキシスチレン共重合体と、(b₂)アルコキシアルキルオキシスチレン単位10～60モル%、好ましくは10～50モル%を含む、質量平均分子量2000～30000、好ましくは5000～25000、分散度1.0～6.0、好ましくは1.0～4.0のヒドロキシスチレン共重合体との質量比10:90ないし90:10、好ましくは10:90ないし50:50の範囲の混合物が好ましい。

【0020】

また、(b₃)テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位10～60モル%、好ましくは10～50モル%を含む、質量平均分子量2000～30000、好ましくは5000～25000、分散度1.0～6.0、好ましくは1.0～4.0のヒドロキシスチレン共重合体と、上記の(b₂)の共重合体との質量比が10:90ないし90:10、好ましくは50:50ないし90:10の範囲の混合物も適している。

【0021】

また、(b₄)tert-ブチルオキシスチレン単位10～60モル%、好ましく

は 1 0 ~ 5 0 モル % を含む、質量平均分子量 2 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0、好ましくは 5 0 0 0 ~ 2 5 0 0 0、分散度 1. 0 ~ 6. 0、好ましくは 1. 0 ~ 4. 0 のヒドロキシスチレン共重合体と、上記の (b₂) の共重合体との質量比が 1 0 : 9 0 ないし 9 0 : 1 0、好ましくは 5 0 : 5 0 ないし 9 0 : 1 0 の範囲の混合物も適している。

【 0 0 2 2 】

また、高温バーク用の K r F エキシマレーザー用レジストの (B) 成分としては、カルボキシル基の水素原子が酸解離性基で置換されたアクリル酸又はメタクリル酸とヒドロキシスチレン単位を含む共重合体が好ましい。この (B) 成分における酸解離性基は前記したものから選択されるが、特には t e r t - ブチル基のような第三級アルキル基、1 - メチルシクロヘキシル基、1 - エチルシクロヘキシル基のような 1 - 低級アルキルシクロヘキシル基、2 - メチルアダマンチル基、2 - エチルアダマンチル基のような 2 - 低級アルキルポリシクロアルキル基が好ましい。

【 0 0 2 3 】

中でも、解像性、レジストパターン形状及び耐エッチング性に優れることから、質量平均分子量 2 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0、好ましくは 5 0 0 0 ~ 2 5 0 0 0、分散度 1. 0 ~ 6. 0、好ましくは 1. 0 ~ 4. 0 のヒドロキシスチレン単位 4 0 ~ 8 0 モル %、好ましくは 5 0 ~ 7 0 モル %、スチレン単位 1 0 ~ 4 0 モル %、好ましくは 1 5 ~ 3 0 モル % 及び酸解離性基で置換されたアクリル酸又はメタクリル酸単位 2 ~ 3 0 モル %、好ましくは 5 ~ 2 0 モル % の範囲が好ましい。前記のヒドロキシスチレン単位とスチレン単位はヒドロキシ - α - メチルスチレン単位と α - メチルスチレン単位であってもよい。

【 0 0 2 4 】

なお、低温バーク用とは、プレバーク及び露光後加熱 (P E B) 温度がそれぞれ 9 0 ~ 1 2 0 °C、好ましくは 9 0 ~ 1 1 0 °C の間であり、高温バーク用とは、プレバーク及び露光後加熱 (P E B) 温度がそれぞれ 1 1 0 ~ 1 5 0 °C、好ましくは 1 2 0 ~ 1 4 0 °C の間から選択される温度で施されるものである。

【 0 0 2 5 】

他方、A r Fエキシマレーザー用レジストとしては、(B)成分が多環式炭化水素基を主鎖又は側鎖に有する非芳香族性樹脂であるのが好ましい。このようなものの例としては、前記した酸解離性基を有し、かつ芳香族性基を含まない樹脂であって、ノルボルネンのような多環式基を主鎖にもつもの、又はアダマンタンのような多環式炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸又はメタクリル酸エステル樹脂を挙げることができる。

【0026】

そして、この(B)成分には、前記した構成単位以外に、所定の効果を損なわない範囲で、これまでK r Fエキシマレーザー用又はA r Fエキシマレーザー用の化学増幅型ポジ型レジストにおいて用いられてきた、公知のヒドロキシスチレン誘導体やアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体などの単量体からの構成単位を含むことができる。

【0027】

次に、本発明の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物には、所望に応じ(C)脂肪族第三級アミンや(D)有機カルボン酸あるいはその両方を含有させることができる。この第三級有機アミンは、引き置き経時安定性を向上させたり、酸の過度拡散を防止する作用を有するものであり、また有機カルボン酸は感度の向上や基板依存性の消失をもたらすものである。

【0028】

(C)成分の第三級脂肪族アミンとしては、例えばトリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミンなどが用いられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上組み合わせて用いてもよい。この(C)成分は、(B)成分の酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂100質量部当り、0.01~1.0質量部の範囲で加えられる。

【0029】

(D)成分の有機カルボン酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、コハク酸、安息香酸、マレイン酸、マロン酸、ドデカン酸、1,1-シクロ

ヘキサンジカルボン酸、サリチル酸のような飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸及び芳香族カルボン酸などが用いられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上組み合わせて用いてもよい。この(D)成分は、(B)成分の酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂100質量部当り、0.01~1.0質量部の範囲で加えられる。

【0030】

本発明の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物には、前記した(A)ないし(D)成分のほかに、さらにハレーション防止剤、そのほかこれまで化学増幅型ポジ型レジストの添加剤として慣用されている公知の添加剤などを所望に応じて含有させることができる。

【0031】

本発明の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物は、その中の界面活性剤の含有量を50ppm以下に調整されていることが必要である。これは、界面活性剤の添加量をできるだけ少量にするか、あるいは塗膜形成の際に吸着剤などにより、できるだけ除去するようにする。界面活性剤の添加量が少ないほど、好ましくは界面活性剤が0に限りなく近いほどディフェクトを低減しうるので有利である。

【0032】

次に、本発明の感光材料は、電子部品製造の際に慣用されている基板、例えばシリコンウエーハ上に、前記した薄膜形成用ポジ型レジスト組成物を塗布して製造することができる。その使用に当っては、前記した(A)~(D)成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。この際用いる溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンなどの環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、

ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0033】

本発明の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【0034】

本発明の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布して塗膜を形成させる場合には、膜厚100～650nm、好ましくは300～570nmになるように塗布量を調整するのが好ましい。このようにすることにより、界面活性剤の含有量を50ppm以下にしても塗布むらの発生を抑制し、ディフェクトの発生しにくい微細なレジストパターンを得ることができる。

【0035】

本発明の薄膜形成用ポジ型レジスト組成物は、基板上に直接塗布してもよいし、また有機又は無機の反射防止膜を膜厚10～160nm、好ましくは30～150nmで設けた上に塗布してもよい。このように反射防止膜を介在させると、高解像性のレジストパターンが得られるので有利である。

【0036】

このレジストパターンを形成する方法は、本発明のポジ型レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥してレジスト膜を設ける工程、これに露光装置などにより、KrFエキシマレーザー光やArFエキシマレーザー光のような250nm以下の遠紫外線や軟X線、X線又は電子線などの放射線を所望のマスクパターンを介して照射して像形成露光した後、加熱処理する工程、次いでこれを0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する工程、さらにこのレジストパターンを後加熱する工程からなる。

【0037】

このようにして、界面活性剤含有量が50ppm以下に調整されたポジ型レジ

スト組成物を用い、一般に行われているリソグラフィ法に従ってレジストパターンを形成させると、いわゆるディフェクトを減少することができ、電氣的信頼性の高い半導体素子を高歩留まりで製造することができる。

【0038】

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、各例におけるポジ型レジスト組成物の物性は以下のようにして求めたものである。

【0039】

(1) 感度:

試料をスピンナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥して所定膜厚のレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置（ニコン社製、製品記号「FPA-3000EX3」）を用い、マスクパターンを介してKrFエキシマレーザーを $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ずつドーズ量を加え選択的に露光したのち、110℃、90秒間のPEB（POST EXPOSURE BAKE）を行い、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間を感度として mJ/cm^2 （エネルギー量）単位で測定した。

【0040】

(2) レジストパターン形状:

上記(1)と同様の操作により得られたラインアンドスペース0.25 μm レジストパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）写真により、その形状を評価した。矩形状のものをA、トップが丸みを帯びた形状をBとして評価した。

【0041】

(3) 解像度:

上記(1)と同様の操作により得られたラインアンドスペースパターンの限界解像度を調べた。

【0042】

(4) ディフェクトの有無:

上記（１）と同様の操作を施した基板をK L A社の表面欠陥観察装置（商品名「K L A」）により観察し、ディフェクトの有無を調べた。

【 0 0 4 3 】

（５）塗布むらの有無

上記（１）において、調製したレジスト組成物をシリコンウエーハ上に塗布した時点で目視により、ストリエーションが発生しているか否かを調べた。

【 0 0 4 4 】

実施例 1

水酸基の 3 9 % の水素原子が t e r t - ブトキシカルボニル基で置換された質量平均分子量 1 3 0 0 0、分散度 1. 2 のポリヒドロキシスチレン 3 0 質量部、水酸基の 3 9 % の水素原子が 1 - エトキシエチル基で置換された質量平均分子量 1 3 0 0 0、分散度 1. 2 のポリヒドロキシスチレン 7 0 質量部を（B）成分とし、これをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 5 7 0 質量部に溶解し、これにビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン 7 質量部、トリエチルアミン 0. 1 質量部、及びサリチル酸 0. 5 質量部及びフッ素シリコン系界面活性剤（信越化学工業社製、商品名「X - 7 0 - 0 9 3」） 0. 0 0 1 質量部をさらに溶解したのち、このものを孔径 0. 2 μ m のメンブランフィルターを用いてろ過し、薄膜形成用ポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚 0. 5 7 μ m になるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。

次いで、上記諸特性を評価した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

実施例 2

実施例 1 において、（B）成分を、水酸基の 3 0 % の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換された質量平均分子量 1 3 0 0 0、分散度 1. 2 のポリヒドロキシスチレン 3 0 質量部と、水酸基の 3 9 % の水素原子が 1 - エトキシエチル基で置換された質量平均分子量 1 3 0 0 0、分散度 1. 2 のポリヒドロキシスチレン 7 0 質量部との混合物に代えた以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、次いで実施例 1 と同様な諸特性を評価した。その結果を表 1 に

示す。

【0046】

実施例 3

実施例 1 において、(B) 成分を、水酸基の 35% の水素原子が *tert*-ブチル基で置換された質量平均分子量 13000、分散度 1.2 のポリヒドロキシスチレン 30 質量部と、水酸基の 39% の水素原子が 1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量 13000、分散度 1.2 のポリヒドロキシスチレン 70 質量部との混合物に代え、また界面活性剤の添加量を 0.003 質量部とした以外は、実施例 1 と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製し、次いで実施例 1 と同様な諸特性を評価した。その結果を表 1 に示す。

【0047】

比較例 1

実施例 1 において、界面活性剤として、フッ素シリコン系の界面活性剤である R08 (大日本インキ化学社製、商品名) を 0.05 質量部添加した以外は、実施例 1 と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製し、次いで実施例 1 と同様な諸特性を評価した。その結果を表 1 に示す。

【0048】

比較例 2

実施例 2 において、界面活性剤として、フッ素系の界面活性剤である XR-104 (大日本インキ化学社製、商品名) を 0.05 質量部添加した以外は、実施例 2 と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製し、次いで実施例 2 と同様な諸特性を評価した。その結果を表 1 に示す。

【0049】

比較例 3

実施例 3 において、界面活性剤として、フッ素シリコン系の界面活性剤である X-70-093 (信越化学工業社製、商品名) を 0.05 質量部添加した以外は、実施例 3 と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製し、次いで実施例 3 と同様な諸特性を評価した。その結果を表 1 に示す。

【0050】

【表 1】

		界面活性 剤含有量 (ppm)	感 度 (mJ/cm ²)	レジストパターン 形 状	解 像 度 (μm)	ディフェクト の個数	塗布むら の有無
実 施 例	1	10	30	A	0.18	0	なし
	2	10	32	A	0.17	0	なし
	3	30	30	A	0.18	0	なし
比 較 例	1	500	30	B	0.18	900	なし
	2	500	32	B	0.17	1300	なし
	3	500	30	B	0.18	1000	なし

【0051】

【発明の効果】

本発明によると、レジストパターンの形成に際し、ディフェクト発生率を著しく低減することができ、信頼度の高い電子部品を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 総合的な品質管理上必要なディフェクト低減を実現するのに有効で、しかも感度、解像度が優れ、塗布むらの発生がなく、良好なレジストパターン形状を与える化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 放射線の照射により酸を発生する化合物及び (B) 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂及び所望に応じ (C) 第三級脂肪族アミン又は (D) 有機カルボン酸あるいは (C) 及び (D) の両方を含有してなる化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、界面活性剤の含有量を 5 0 p p m 以下に調整する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000220239]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
氏 名	東京応化工業株式会社